

AVALIAÇÃO DO EFEITO DEGRADANTE DE NÉVOA SALINA EM ARTEFATOS CERÂMICOS*

Afonso Rangel Garcez de Azevedo¹

Jonas Alexandre²

Gustavo de Castro Xavier³

Sergio Neves Monteiro⁴

Markssuel Teixeira Marvila⁵

Euzébio Bernabe Zanelato⁶

Niander Cerqueira Aguiar⁷

Resumo

Os artefatos cerâmicos, como blocos e telhas, estão constantemente submetidos a ação de agentes agressivos diversos. Assim para melhor estudar o comportamento mecânico da cerâmica vermelha, algumas amostras foram degradadas em equipamento de pulverização de sal, denominado névoa salina, e exposto no ambiente. O equipamento de pulverização de sal sujeita as amostras a condições encontradas pelo mar, através da mistura de soluções de cloreto de sódio. As amostras de cerâmica foram preparadas com até 10% em massa de resíduos de rochas ornamentais, foram secas e prensadas em molde retangular de aço. Os materiais foram queimados a temperaturas de 650°C, 750°C e 850°C. Depois de 90 dias de degradação natural e 45 dias em ambiente salino, analisaram-se as propriedades do material cerâmico. Os resultados de resistência mecânica foram comparados usando a distribuição de Weibull, antes e depois a degradação. Concluiu-se que o material com resíduos de rochas ornamentais teve um aumento da resistência mecânica e que a incorporação de resíduo não alterou significativamente as propriedades do material após a degradação.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha; Resíduo; Durabilidade; Degradação.

EVALUATION OF THE DEGRADING EFFECT OF SALT SPRAY IN CERAMIC PARTS

Abstract

To better study the mechanical behavior of red ceramic, the samples were degraded in salt spray equipment and exposed in environment. The salt spray equipment subjects the samples to conditions found by the sea, through the mix solutions of sodium chloride. The ceramic specimens were prepared with up to 10% by mass of ornamental rock waste to dry and pressed into rectangular mold of steel. The materials were fired at temperatures of 650°C, 750°C and 850°C. After 90 days of degradation natural and 45 days in salt spray, were analyzed the properties of ceramic material. The results of mechanical strength were compared using the Weibull distribution, before and after the degradation. Note that the material with ornamental rock waste raised the mechanical strength and didn't significantly changes the material properties after degradation.

Keywords: Red ceramics; Waste; Durability; Degradation.

¹ Engenheiro Civil, Doutor em Estruturas, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Engenheiro Civil, Doutor em Ciências de Engenharia, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Engenheiro Civil, Doutor em Ciências de Engenharia, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

- ⁴ *Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciências dos Materiais, IME, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro Civil, Mestre em Estruturas, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*
- ⁶ *Engenheiro Civil, Doutorando em Estruturas, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*
- ⁷ *Engenheiro Civil, Doutor em Estruturas, LECIV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Por causa da formação geológica, o estado do Espírito Santo no Brasil é um importante polo da indústria de mármore e granito, entre outras pedras ornamentais. Estes minerais trabalham juntos para o desenvolvimento econômico do estado, para combinar em algumas regiões a principal forma de promoção.

Por outro lado, este tipo de indústria gera grande quantidade de resíduos, que se descartada sem os devidos cuidados [1], representa um risco potencial ao meio ambiente e, portanto, à saúde pública. Assim, para evitar (ou minimizar) os danos à natureza, procura-se usar esses resíduos na fabricação de materiais de construção, como os cerâmicos.

Esse novo aproveitamento de resíduos, além dos benefícios, é importante para minimizar os impactos causados pelo processo de degradação nas peças cerâmicas, conferindo-lhes durabilidade, algo muito desejável em materiais de construção de uma maneira geral. É que tais peças em contato com as condições atmosféricas, reduzem suas propriedades físicas e químicas, o que pode comprometer sua resistência [2]. Assim, como Xavier [3], além de agregar valor ao desperdício, o resíduo de granito possibilita ganhos de resistência na peça.

Com a intenção de simular as condições naturais em um intemperismo acelerado, as amostras foram submetidas à câmara de névoa salina que sujeita os corpos de prova às condições de exposição marinha.

Para descrever o comportamento da fratura do material cerâmico, quando submetido a um dado nível de tensão σ , utilizou-se a distribuição de Weibull [2]. Dado que quanto maior o número de defeitos estruturais nas peças, maior a probabilidade de falhas. Então, o que define a resistência de um material é a existência de falhas críticas na região de sollicitação máxima [4].

Onde está a força σ_0 antes da qual o material não falhará, σ_R é um valor de referência de resistência, correspondendo a 0,632 a probabilidade de falha do material é o módulo Weibull, relacionado à dispersão das medidas.

Sendo assim este trabalho tem como objetivo caracterizar os materiais envolvidos e analisar a degradação das propriedades tecnológicas da cerâmica vermelha, incorporada à indústria de resíduos de rochas ornamentais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais

A argila utilizada para a confecção das amostras é proveniente da região de Campos dos Goytacazes, RJ. O resíduo é gerado através do processo de serragem dos blocos de rochas ornamentais, provenientes do município de Cachoeiro de Itapemirim, ES, mais precisamente na Indústria DECOLORES. Este resíduo é oriundo de partículas livres de aço dos blocos de pedra, cortados na tecnologia de fio de diamante.

2.2 Metodologia

As amostras de solo e resíduo foram passadas por uma peneira de abertura de 0,045 mm (325 Mesh) e secas a 110°C. Após o processo de beneficiamento os materiais foram submetidos ao equipamento de energia dispersiva de raios-X, modelo Shimadzu EDX-700. Já a composição mineralógica qualitativa foi obtida por

difração de raios-X, Shimadzu DXR em 7000, operando com radiação Cu-K α e 2θ variando de 5° a 80° . A microestrutura do material foi analisada por equipamentos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do modelo SHIMADZU SSX-550.

A simulação do processo de degradação dos corpos de prova cerâmicos prismáticos foi realizada pela câmara de pulverização de sal, denominado equipamento de névoa salina (Figura 1). A câmara de ensaio simula as condições encontradas no mar e ambientes próximos, através da nebulização de soluções de cloreto de sódio, porém, com concentração de 5% a $35^\circ\text{C} + 2^\circ\text{C}$, pH da solução entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97%.



Figura 1. Equipamento de névoa salina.

A preparação dos corpos de prova começou com a desintegração da argila com o auxílio de moinho mecânico. O material foi então peneirado em uma peneira de abertura de 0,85 mm (20 Mesh). As misturas foram preparadas com diferentes porcentagens de resíduos, 0% (0R), 5% (5R) e 10% (10R) em peso. A quantidade de água foi de 8% para molhar e moldar; essa quantidade é baseada em dados da literatura. Os corpos de prova prismáticos foram então moldados com um tamanho médio de 10,09 cm de comprimento, 2,03 cm de largura e 1,095 cm de altura. A pressão utilizada para o processo de moldagem foi de 20 MPa. As amostras obtidas nesta etapa foram medidas e pesadas úmidas, secas a 110°C e posteriormente submetidas à queima a temperaturas de 650°C , 750°C , 850°C . Para a degradação dos materiais naturais e daqueles desenvolvidos no laboratório, foram utilizados 90 dias de intemperismo e 45 dias em equipamento de névoa salina, respectivamente. Após a queima, as peças foram levadas para o laboratório para a avaliação das propriedades tecnológicas [5, 6]. Os resultados foram obtidos com uma média de 10 amostras para cada traço utilizado.

2.3 Resultados e discussões

O resultado da análise química, tanto da argila quanto do resíduo utilizados nesta pesquisa, são descritas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Análise química quantitativa das composições

Material	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	Mn O (%)	V ₂ O ₅ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	P.F. (%)
Argila	44,4 6	37,7 3	11,21	2,4 7	1,8 2	1,5 6	0,58	0,17	0,13	0,3	0,0 1	12,3 0
Resíduo	50,1 5	17,6 4	12,45	3,7 3	1,8 5	1,5 6	12,3 6	0,18	0,55	0,02	0,0 4	1,12

Observa-se na Tabela 1 que a composição de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 82\%$ caracterizou o caráter da argila como refratária. A cor da argila após a queima é devida aos 11,21% de Fe_2O_3 . Já o K_2O e o CaO presentes na argila na proporção de 2,47% e 0,58%, respectivamente, são agentes de fluxos na forma líquida de sinterização, diminuindo a porosidade do material. O SO_3 presente na argila tem um efeito deletério devido aos gases de saída das peças, fraturando-as.

Nos resíduos de rochas é notado que o teor de sílica é de cerca de 50,15% e o Al_2O_3 é superior a 17%, indicando que são composições químicas de minerais primários (minerais de quartzo, feldspato e grupo de mica). O teor de Fe_2O_3 (12,45%) contribui para a cor vermelha da peça após a mistura com a argila. O K_2O (3,73%) e CaO (12,36%) no corpo de prova são importantes para reduzir o fogo nos poros do material acabado.

A Figura 2 mostra a difração de raios X do resíduo (a) e argila (b).

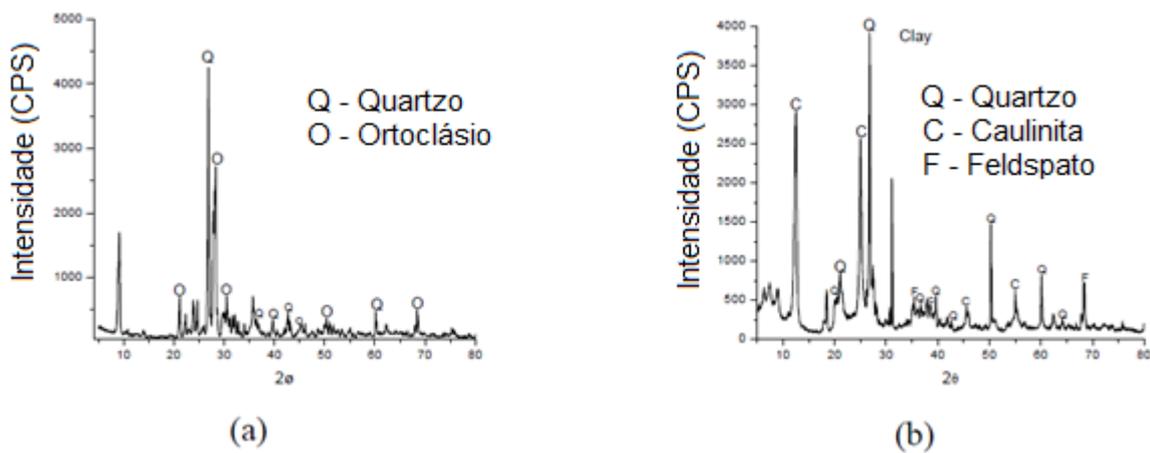


Figura 2. Difração de raio-X (a) e argila (b).

A Figura 2 (a) mostra no espectro de raios X a presença de ortoclase (feldspato sódico - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Nota-se também a presença de quartzo (SiO_2). Pode-se observar ainda na Figura 2 (b) que o espectro de raios X da argila registrou a presença de caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - mineral dominante), quartzo (SiO_2) e feldspatos.

Após a queima, os resultados dos ensaios das misturas de 0% a 10% de resíduos, quanto a análise física e mecânica, estão mostrados a seguir nas Figuras 3, 4 e 5, na situação intacta (antes da degradação) e após o processo de degradação.

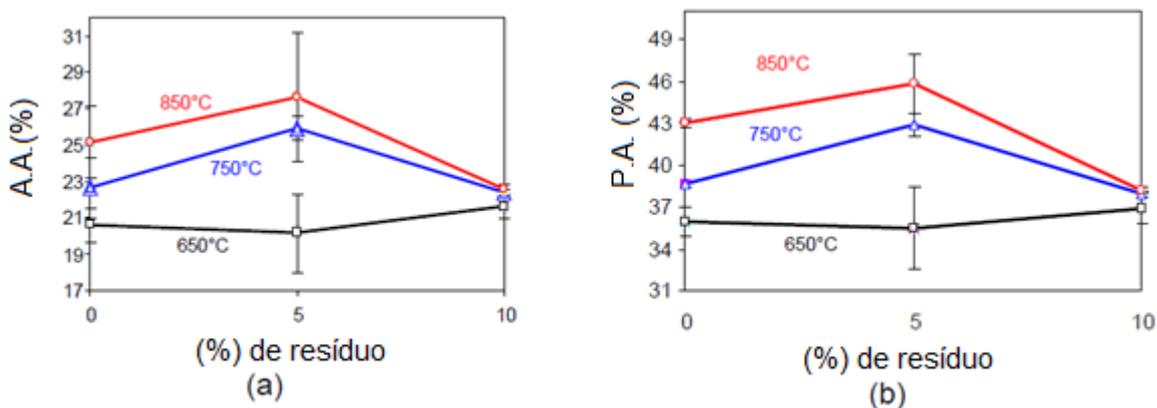


Figura 3. Absorção de água (a) e porosidade aparente (b) das peças cerâmicas com as respectivas incorporações.

Os resultados da absorção de água (AA) na Figura 3 (a) têm uma média de 20 a 26%, para as amostras sem a adição de resíduos. Amostras queimadas a 650°C apresentaram menores valores médios de absorção para todas as adições. Foi observado que as amostras em todas as temperaturas de queima, para 10% de resíduos, possuem os mesmos valores da absorção de água, em torno de 22%, incluindo os desvios-padrão sobrepostos.

Os resultados para a porosidade aparente (P.A.) na Figura 3 (b) são semelhantes à absorção de água, diferindo apenas em magnitude, incluindo uma tendência similar nas curvas. Ao adicionar 10% de resíduo, independente da temperatura de queima, os resultados da amostra tendem ao mesmo ponto de P.A. (%).

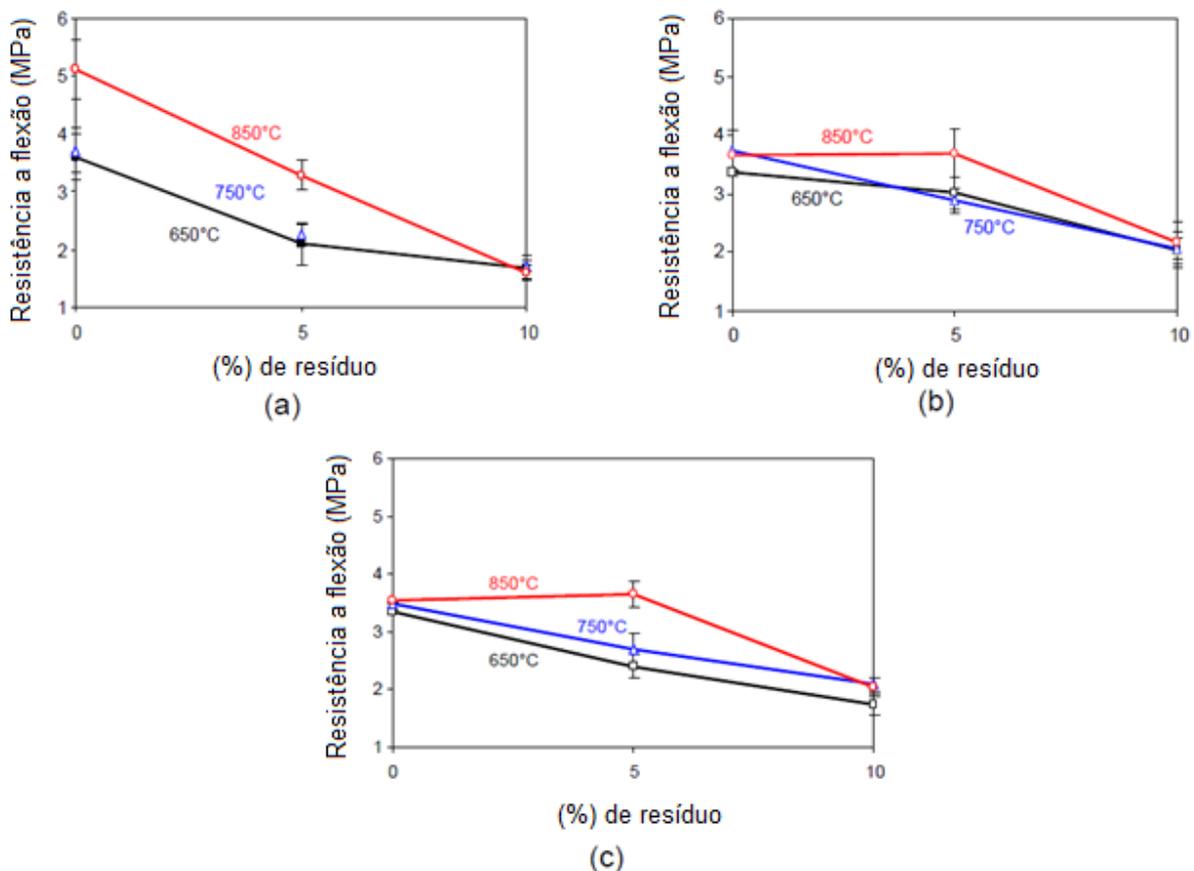


Figura 4. Resistência à flexão (MPa) incorporada com o resíduo de rocha, intacta (a), após degradação natural (b) e degradação em névoa salina (c).

Comparando a Figura 4 (a) e (b), a degradação não é observada em amostras representativas 0% e 10% a 650°C e 750°C. Houve um ganho de resistência em 5% para as amostras queimadas a 650°C e 750°C, 2 MPa a 3 MPa, com endurecimento da cerâmica. Para amostras queimadas a 850°C houve uma diminuição na resistência a flexão das amostras 0%; para as amostras 5% e 10%, não houve diferença significativa após degradação natural.

As curvas na Figura 4 (c) mostram que os resultados dos resultados de resistência à flexão são semelhantes às curvas da Figura 4 (b) possuindo a mesma tendência, após o processo de degradação por pulverização salina. Elas diferem apenas na redução do desvio padrão. Isso significa que a degradação sofreu pelo

de amostras após o processo de degradação por pulverização com sal é mais homogêneo que o processo de degradação para amostras degradadas naturalmente.

A Figura 5 mostra a distribuição de Weibull para amostras 0% em diferentes temperaturas.

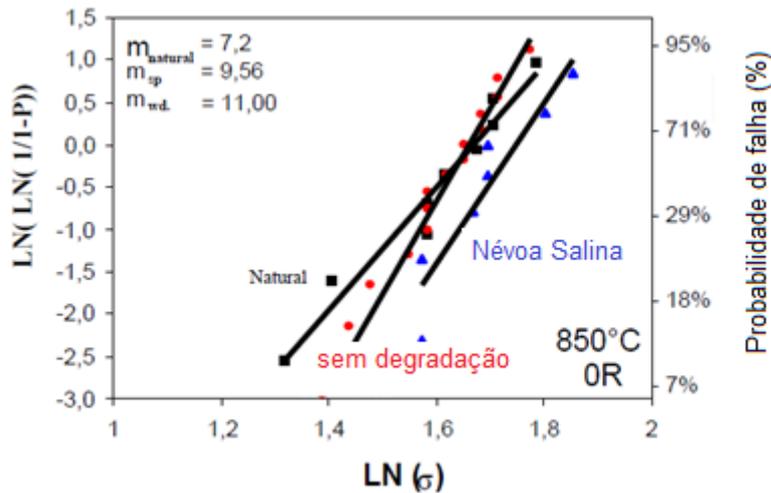


Figura 5. Distribuição de Weibull para as cerâmicas com a adição de 0% de resíduos a 850°C.

Para o diagrama de distribuição de Weibull, as amostras foram analisadas apenas com o temperatura de 850°C. Temperaturas de 650°C e 750°C foram ignoradas, já que as peças cerâmicas eram mais heterogêneas e menos confiáveis. A partir deste diagrama é determinado o módulo de Weibull m , que também é considerado como o valor a partir do qual existe uma probabilidade de ruptura, e caracteriza a dispersão de dados dos corpos de prova [2]. Quanto maior o módulo de Weibull, mais confiante e homogêneo é o material.

O material queimado a 850°C que foi submetido a pulverização de sal (que simula o ambiente), foi mais homogênea do que o material degradado naturalmente. Isso é mostrado na Figura 5, onde a linha de tendência das peças de cerâmica é mais inclinada com módulo $m=9,56$.

Os resultados de resistência das amostras submetidas à degradação por ataque químico foram mais homogêneos. Isso significa que o seu declínio se deve a condições climáticas, que são impostas a amostra, provocando seu encolhimento inicial e posterior expansão, em oposição à degradação por névoa salina.

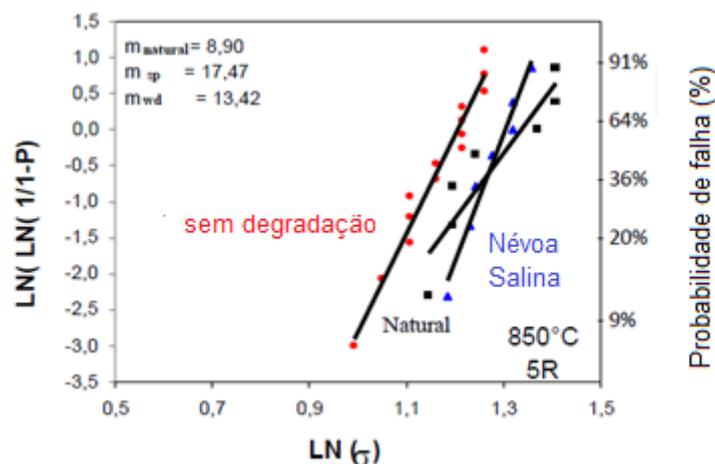


Figura 6. Distribuição de Weibull para as cerâmicas com a adição de 5% de resíduos a 850°C.

As amostras 5%, mostradas na Figura 6, submetidas ao teste de névoa salina apresentam maior inclinação, garantido com isso, material mais homogêneo e confiável. Após a degradação, o módulo m aumenta, $m=13,42$ (intacto) para $m=17,47$ (pulverização de sal). Neste caso, houve um endurecimento das amostras que foram degradadas por spray de sal. As amostras degradadas caíram naturalmente no módulo $m=13,42$ (intacto) para $m=8,90$, indicando maior heterogeneidade, sendo assim menos confiável.

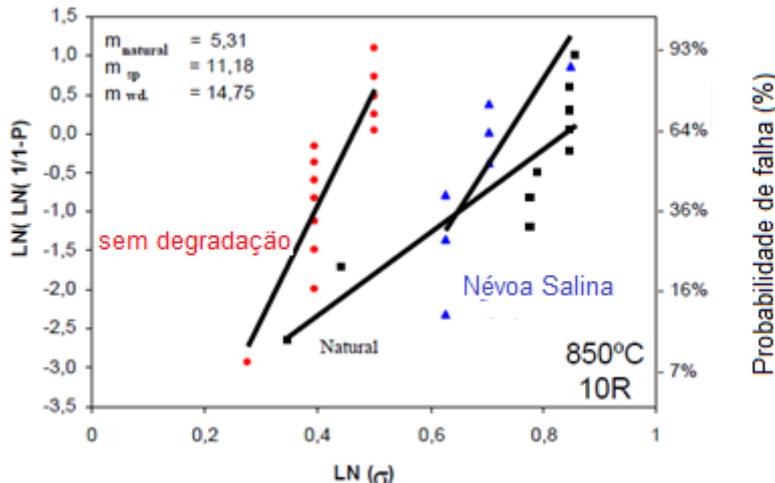


Figura 7. Distribuição de Weibull para as cerâmicas com a adição de 10% de resíduos a 850°C.

As amostras 10%, observados na Figura 7, apresentam o $m=14,75$ (intacto), $m=11,18$ (pulverização salina) a $m=5,31$ (degradação natural). Neste caso, as amostras 10% após degradação por pulverização salina, foram mais resistentes e mais confiáveis que os resultados do material submetido à degradação natural.

3 CONCLUSÃO

Considerando os resultados apresentados acima, pode-se concluir que:

- As análises químicas e mineralógicas mostram o caráter refratário da argila, com a presença de fluxos (óxidos fundentes). Os resíduos são constituídos de minerais primários (quartzo, minerais do grupo ortoclásio e mica), por serem derivados de rocha básica.
- A adição de resíduos no corpo cerâmico proporcionou um aumento da absorção de água e da porosidade aparente das peças queimadas a 650°C. As amostras 10% não são significativamente diferentes da absorção de água e da porosidade aparente para todas as temperaturas de queima, com uma média de 22% e 38% respectivamente.
- Em relação à resistência mecânica, houve um aumento com a adição de resíduos, mais significativamente em 5%, para as amostras queimadas a 850°C e degradadas; amostras com 10% a 850°C foram reduzidas em sua resistência à flexão.

- Como visto, a temperatura de 850°C obteve um maior módulo de Weibull de todas as porcentagens na adição de resíduos. É claro o endurecimento da peça com o 5%.
- Em relação a durabilidade e confiabilidade do material, afirma-se que as amostras queimadas a 850°C, com a adição de 5%, são mais adequadas para uso em cerâmica vermelha, considerando a degradação por pulverização salina. Isso significa que os materiais cerâmicos vermelhos adicionados com resíduos de rochas ornamentais proporcionam mais durabilidade, especialmente perto do mar. Deve-se notar que tal comportamento é válido para este resíduo de rocha, podendo mudar quando se utiliza outro tipo de resíduo.

REFERÊNCIAS

1. S.A.C. Silva. Characterization of Waste Sawing Blocks of Granite. Study of Potential Application in the manufacture of bedding mortar and soil-cement bricks. Thesis (Masters in Environmental Engineering) – Vitória – ES. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. 159p. 1998.
2. R. S. Mesquita, G. C. Xavier, F.A.J. Saboya, P.C.A. Maia, J. Alexandre. Degradation of Red Ceramics with Addition of petroleum coke. Proceedings of the 53rd Brazilian Congress of Ceramics. Guarujá-SP. 12p. 2009.
3. G. C. Xavier, F.A.J. Saboya, P.C.A. Maia, J. Alexandre. Study of the Changing parts with embedded ceramic granite waste through the test wetting and dry cycles - Part III. Proceedings of the 53rd Brazilian Congress of Ceramics. Guarujá-SP. 10p. 2009.
4. A.A.Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. 221A, (1920).
5. ASTM C 373 (American Society Tecnology Materials). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. (1977a).
6. ASTM C 674 (American Society Tecnology Materials). Standard Test Method for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. (1977b).